

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

**Ing. Eva Bartoníčková**

**SYNTÉZA A ANALÝZA KOMPOZITNÍCH OXIDOVÝCH KERAMIK  
V PŘÍTOMNOSTI NEKONVENČNÍCH ENERGETICKÝCH POLÍ**

**SYNTHESIS AND ANALYSIS OF COMPOSITE OXIDE CERAMICS IN  
PRESENCE OF NONCONVENTIONAL ENERGETIC FIELDS**

zkrácená verze disertační práce k získání doktorského titulu PhD

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. RNDr. Jaroslav Cihlář, CSc.

OPONENTI

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
prof. Ing. Lubomír Lapčík Jun. CSc.

DATUM OBHAJOBY: 21.5.2010

**KLÍČOVÁ SLOVA**

PEROVSKITY, MIKROVLNNÁ SYNTÉZA, GLYCINOVÁ SPALOVACÍ REAKCE,  
SMÍŠENÁ VODIVOST

**KEYWORDS**

PEROVSKITES, MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS, GLYCINE-NITRATE PROCESS,  
MIXED CONDUCTIVITY

Práce je k dispozici na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně.  
Adresa: Purkyňova 118, 612 00 Brno

# OBSAH

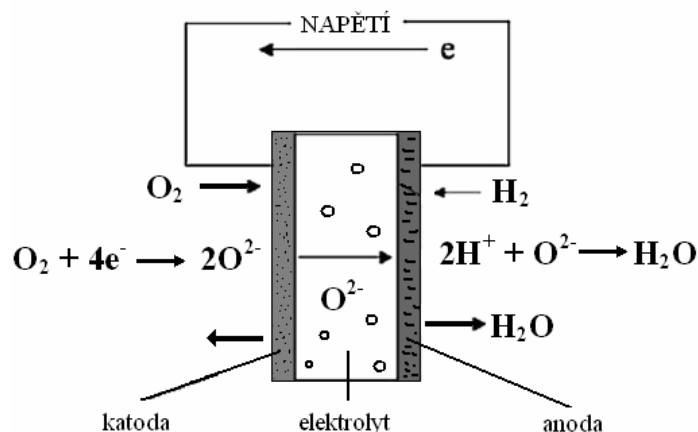
<b>OBSAH.....</b>	<b>3</b>
<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>5</b>
1.1 Perovskitové materiály.....	6
1.2 Metody přípravy keramických materiálů.....	8
<b>2. CÍLE PRÁCE.....</b>	<b>10</b>
<b>3. STUDOVÁNÉ KERAMICKÉ SYSTÉMY</b>	
<b>(experimentální část, výsledky a diskuse).....</b>	<b>10</b>
3.1 Jednosložkové systémy - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	10
3.2 Vícesložkové systémy - $\text{La-Co-O}$ , $\text{La-Ca-Co-O}$ , $\text{La-Ca-Co-Al-O}$ , $\text{La-Sr-Fe-Ti-O}$ a $\text{La-Ca-Fe-Ti-O}$ .....	13
<b>4. ZÁVĚR.....</b>	<b>21</b>
<i>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</i>	<i>22</i>
<i>CURRICULUM VITAE.....</i>	<i>25</i>
<i>ABSTRAKT.....</i>	<i>28</i>



# 1. ÚVOD

Vývoj skupiny pokročilých keramických materiálů je jedním z významných směrů, který pomůže řešit otázku alternativních zdrojů energie. Jejich aplikovatelnost v energetickém průmyslu vzrůstá s potřebou snížení nákladů průmyslové výroby a současně se snížením emisí škodlivých látek do ovzduší ze zastaralých výrobních procesů. Typickými příklady jsou palivové články jako jednotky pro výrobu elektrochemické energie, separační kyslíkové membrány pro výrobu syntézního plynu (syngas), který je dále využíván jako průmyslová surovina a palivo, či různé typy senzorů. Pozornost je v posledních letech zaměřena zejména na keramické palivové články a kyslíkové membrány, které výrobou elektrické energie neznečišťují ovzduší. Klasický keramický palivový článek se skládá ze tří částí - anody, katody a spojujícího elektrolytu, kdy každá část je specifická díky vlastnostem materiálů, z nichž je daná část připravena. Schéma palivového článku je uvedeno na Obr.1.

- *katoda* - perovskitové systémy o struktuře  $\text{ABO}_3$
- *anoda* - cermety (př. Ni/YSZ, perovskitové systémy o struktuře  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_3$  [1],  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  [2],  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  [3.4] aj.)
- *elektrolyt* - iontově vodivá keramika (oxid bismutitý, oxid zirkoničitý stabilizovaný ytriem - YSZ, oxid ceričitý stabilizovaný gadoliniem – GDC)



Obr.1 Schéma keramického palivového článku [1]

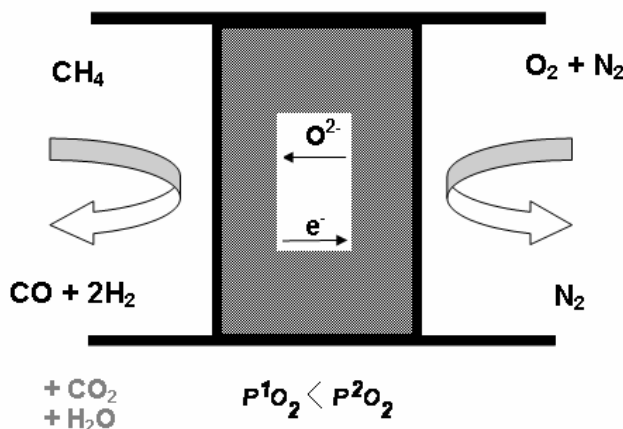
Keramické materiály s perovskitovou strukturou vykazují velké spektrum vlastností, díky nimž jsou vhodné nejen pro použití jako součásti palivového článku, ale jsou také slibnými kandidáty na přípravu kyslíkových separačních membrán. U perovskitových membrán s vhodnou smíšenou vodivostí umístěných v gradientu parciálního tlaku kyslíku dochází ke spontánním migracím kyslíkových iontů z prostředí o vyšším tlaku do nižšího. Díky smíšené vodivosti perovskitů dochází k obousměrné migraci jak iontů tak elektronů a není nutné zapojovat systém do

elektrického obvodu. Současně plní membrána separační funkci, kdy na základě rozdílných parciálních tlaků plynů na stranách membrány odděluje kyslíkové anionty. Nejčastějším využitím je oxidace lehkých uhlovodíků pro výrobu syntézního plynu jako průmyslové suroviny, nebo jako meziproduktu při výrobě vodíku. Syntézní plyn ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) je nejčastěji produktem reakce mezi metanem a vodní parou (a) nebo parciální oxidací metanu (b).

Reakce (c) a (d) popisují možnost ekologického získávání vodíku při současné separaci oxidu uhličitého.



Na Obr.2 je zobrazeno schéma oxidace metanu na kyslíkové membráně.



Obr.2 Schéma parciální oxidace na separační kyslíkové membráně [5]

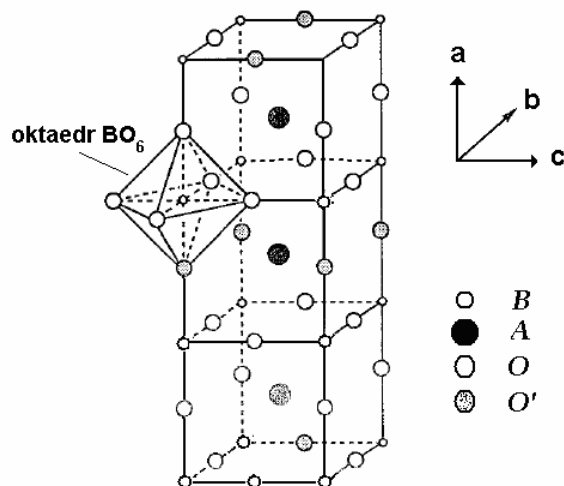
Mezi první studované systémy patřily  $\text{AFeO}_{3-\delta}$  a  $\text{ACoO}_{3-\delta}$ , které vykazovaly odpovídající elektronickou a iontovou vodivost pro tok kyslíkových iontů [6]. Tyto struktury byly dopovány v poloze A ionty Sr, Ca, Ba, La, Nd, Sm, Gd [7] i v poloze B ionty Bi [8] pro získání lepších elektrických i transportních vlastností. Nejčastěji studovaným systémem je již zmíněný  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$ , kde A = Sr, Ba, Ca a M = Ga, Fe, Cr, Ni, Ti [6, 9-12].

## 1.1 PEROVSKITOVÉ OXIDOVÉ MATERIÁLY

Velká část práce je zaměřena na syntézu perovskitových keramických materiálů o struktuře  $\text{ABO}_3$ . Oxidový systém  $\text{ABO}_3$  se skládá z kationtu A, jehož iontový poloměr je větší než poloměr kationtu B. Kationt B by měl být přechodovým kovem a měl by mít schopnost existovat ve vícero oxidačních stavech (př. Fe – III/IV, Ti – III/IV). Až 90% kovových prvků je schopno být stabilní v perovskitové struktuře, což umožňuje přípravu vícesložkových soustav s velkou rozmanitostí výsledných

vlastností. Substitucí atomů na pozicích  $A$  a  $B$  dostaneme obecný vzorec pro tyto sloučeniny  $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_3$  [13].

Ideální krystalová struktura perovskitů je kubická s prostorovou grupou  $Pm\bar{3}m$ . Perovskity o obecném vzorci  $ABO_3$ , kde kationt  $A$  je koordinačně vázán s 6-ti kyslíkovými anionty a kationt  $B$ , který je vázán s 12-ti, tvoří oktaedr, který je základním článkem struktury (Obr.3).



Obr.3 Ideální struktura  $ABO_3$  [2] [9]

Ideální je struktura, kde atomy jsou těsně uspořádané a vzdálenost mezi atomem  $B$  a atomem kyslíku je  $a/2$  ( $a$  je mřížkový parametr) a vzdálenost atomu  $A$  od atomu kyslíku je  $(a/\sqrt{2})$ . Následně byl odvozen vztah pro iontové poloměry atomů  $A$ ,  $B$  a kyslíku [13]:

$$r_A + r_O = \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Přestože perovskity krystalizují často v kubické struktuře, vyskytují se odchylky od ideální struktury, které jsou popsány pomocí tzv. Goldschmidtova tolerančního faktoru [14]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad (2)$$

Pro kubickou strukturu se hodnoty parametru  $t$  pohybují v rozmezí  $0,75 < t < 1,0$ . Ideální kubická struktura se blíží hodnotou parametru  $t$  k 1 a to pouze za vysokých teplot. Pro různé typy perovskitových soustav je distorze mřížky velmi odlišná a v některých případech mřížka přechází do orthorhombické struktury, jak bylo např. prokázáno u perovskitu  $CaTiO_3$  [15].

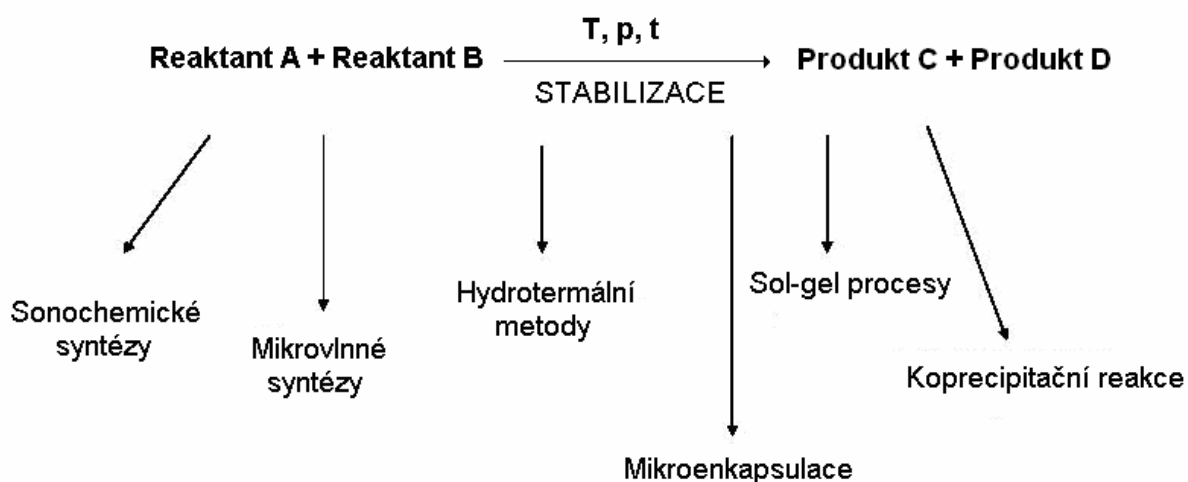
Pro sloučeniny  $ABO_3$  platí základní pravidlo o elektroneutralitě, kdy součet nábojů kationtů  $A + B$  se musí rovnat celkovému náboji kyslíkových aniontů. Na základě toho lze strukturu  $ABO_3$  rozepsat pomocí nábojů iontů jako  $A^{1+}B^{5+}O_3$ ,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  či  $A^{3+}B^{3+}O_3$ . Bylo publikováno mnoho studií o deficitu kationtů na straně  $A$  a  $B$  nebo kyslíkových aniontů [8-10]. Na základě typu deficitu rozdělujeme tuto nestechiometrii na kyslíkovou a kationtovou.

## 1.2 METODY PŘÍPRAVY KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

Práce je zaměřena na studium metod syntézy keramických materiálů vhodných pro přípravu komponent palivových článků, resp. kyslíkových membrán. Dosáhnutí nanočásticových rozměrů a příprava jednofázových struktur jsou hlavními důvody hledání alternativních metod přípravy keramických materiálů. Vedle konvenční vysokoteplotní reakce v tuhé fázi („solid state reaction“ – dále SSR) roste počet nekonvenčních metod, kdy část z nich využívají nekonvenčních polí (tj. mikrovlnné pole) nebo jsou to modifikace metodik založených na mokré cestě, kdy výchozím krokem syntézy je kapalná prekursoru, a to ve formě roztoku či suspenze. K těmto metodám patří precipitační reakce, koprecipitace, sol-gel metody, sprejová pyrolýza (dále SP), glycinová spalovací syntéza (dále GNP), Pechiniho syntéza atd.

### Metody založené na precipitačních procesech

Z roztoků solí příslušných kovů se nejprve tvoří prekursory nejčastěji chemickou cestou. Obecně lze tento postup popsat způsobem prezentovaným na Obr.4.



Obr.4 Obecné schéma přípravy keramických prášků chemickou cestou

V případě precipitačních reakcí a modifikovaných sol gel procesů jsou hlavními ději hydrolýza a kondenzace iontů z výchozího prekursoru. Hydrolýzou rozumíme proces, při kterém dochází k výměně nábojů mezi zaplněným vazebným orbitalem molekuly vody a prázdným *d* orbitalem přechodového kovu. Kondenzace pokračuje procesem olace a oxolace, kdy proces olace probíhá vznikem hydroxo-můstků mezi dvěma ionty kovu. Tvorba hydroxo-aquo prekursorů probíhá mechanismem nukleofilní substituce, kde hydroxy skupina je nukleofil a voda je vedlejší produkt [16]. Oxolací rozumíme vznik oxo-můstků (– O –) mezi dvěma kovy *M*.

Hydrolýza a kondenzace je urychlována zvýšením teploty prekursorů. Novějším postupem je využití koloidních suspenzí prekursorů, které jsou transformovány na



oxidové soustavy pomocí nekonvečního ohřevu, který má vliv jak na mechanismus tvorby příslušných nukleí, tak i na jejich rychlost růstu. V případě mikrovlnného pole jde o celkové urychlení precipitace. V porovnání s klasickým ohřevem je dosahováno stejných výsledků za použití nižších reakčních teplot a časů. Mikrovlnného pole je využíváno nejen při syntéze materiálů, ale i při jejich analýze. Mikrovlnně podporované rozklady jsou běžnou procedurou přípravy materiálů pro analytické postupy. V praxi jsou mikrovlny využívány v podobě mikrovlnných reaktorů za použití speciálních nádob z materiálů propustných pro mikrovlnné záření. Mikrovlnné reaktory pracují většinou v uzavřeném systému s vnitřní kontrolou tlaku a teploty.

### **Polykondenzační spalovací metody**

Dalším typem nekonvenční přípravy keramických materiálů, který je také založený na mokré cestě, jsou spalovací reakce. V případě spalovacích reakcí jsou prekursory vodné roztoky příslušných kovů. Samotnými výchozími látkami jsou soli těchto kovů rozpustné ve vodě či nerozpustné soli převedené na rozpustné komplexy pomocí komplexačních činidel (kyselina citrónová, kyselina ethylendiamintetraoctová, močovina či nízkomolekulové aminokyseliny). Využití spalovacích metod je už známo od 70. let minulého století, kdy byla patentována Pechiniho metoda syntézy velmi jemných keramických prášků [17.18]. V dalších letech byly studovány samospalovací syntézy založené na exotermické reakci dusičnanů s močovinou či nízkomolekulovou aminokyselinou (např. glycin). Obecně se jedná o redoxní exotermní reakce, kde oxidovadlem jsou dusičnany jednotlivých kovů a redukovadlem je močovina či nízkomolekulová aminokyselina. Zároveň plní složka redukovadla roli paliva pro exotermickou reakci i roli komplexačního agenta, který inicializuje polykondenzační reakce. Pro složku paliva byly studovány různé sloučeniny – azidy, močovina, glycin, kyselina citrónová atd. Redukční složka (tj. glycin) je nejen palivem, ale i komplexačním činidlem, které váže ionty, které by mohly způsobovat nehomogenní krystalizaci. Základním cílem je syntetizovat produkty s homogenní distribucí složek, proto je homogenita výchozího roztoku velmi významným požadavkem na syntézu. Glycin má dvě funkční skupiny schopné vázat ionty kovů a stabilizovat vzniklé roztoky o různých iontových poloměrech [19]. Kationy alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou přednostně vázány na karboxylovou skupinu, zatímco většina přechodových kovů je snadněji vázána na skupinu aminovou. K samotnému procesu spalování dochází po odpaření přebytečné vody a oxidaci příslušných komplexů. Pro upřesnění celého procesu a jeho výkonnosti byl zaveden parametr molárního poměru glycinu ku dusičnanům, tzv. G/N poměr [20]:

$$\frac{n(G)}{n(NO_3^-)} = \frac{5}{9} \quad (3)$$

Tento parametr je obvykle odvozen ze stechiometrické rovnice příslušných reaktantů s glycinem a udává redoxní charakter reakcí. Molární poměr ovlivňuje

teplotu plamene a rychlost spalování, morfologii a kvalitu vzniklého produktu (fázovou a chemickou čistotu, tvar a velikost částic) [20].

## 2. CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce je syntéza kompozitních oxidových (zejména perovskitových) keramik s elektrickými, elektrochemickými a katalytickými vlastnostmi klasickými a neklasickými metodami a studium jejich struktury a vlastností.

Dílčím cílem práce je chemická analýza připravených keramických materiálů, kdy zvláštní pozornost při přípravě materiálů pro chemickou analýzu je věnována vícesložkovým perovskitovým soustavám.

Práce je členěna do dvou hlavních kapitol, které reprezentují skupiny materiálů vhodné pro přípravu komponent pro palivové články či separační membrány. Kapitoly odpovídají syntéze materiálů podle počtu složek v keramickém systému.

## 3. STUDOVANÉ KERAMICKÉ SYSTÉMY

### 3.1 JEDNOSLOŽKOVÉ KERAMICKÉ SYSTÉMY – $\text{Bi}_2\text{O}_3$

#### 3.1.1 Současný stav problematiky a obecné informace

Skupina jednosložkových oxidových systémů je v této práci reprezentována oxidem bismutitým ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Oxid bismutitý je díky uspořádání vakancí v krystalové mřížce, které umožňují pohyb iontů v mřížce a tím i žádané katalytické či transportní vlastnosti, žádaným tuhým elektrolytem využívaným jako součást palivových článků (SOFC), plynových senzorů či kyslíkových membrán. Jeho katalytická aktivita byla studována v souvislosti s používáním i-butenu jako průmyslového paliva. Ukázalo se, že používáním butenu vzrůstá míra znečištění vodních systémů. Jedním z možných způsobů, jak zamezit znečištění, je celková oxidace i-butenu na 1,5-dimethyl-2,5-hexadien (DMH) pomocí oxidu bismutitého, případně dopovaného oxidu bismutitého [21]. Oxid bismutitý je také používán pro elektronické aplikace, nečastěji keramické varistory [22]. Chemické a elektrické vlastnosti syntetizovaného oxidu jsou závislé na modifikaci syntetizovaného oxidu. Ačkoli chemie oxidů bismutu je z hlediska aplikací zaměřena na oxid bismutitý  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [23-26], byla publikována data i o výskytu směsných oxidů v oxidačním stavu III/V v stechiometriích  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  a  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  [27, 28]. Oxid bismutitý ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) vykazuje polymorfismus – celkově 6 modifikací ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  a nedávno charakterizovaná metastabilní triklinická  $\omega$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  při 800°C na BeO substrátu) [29-32].

Mezi metody přípravy nanokrystalického  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  patří srážení  $\text{Bi}^{3+}$  solí při různých teplotách, sprejová pyrolýza, hydrotermální syntéza či mechanochemická syntéza [22, 33-35]. Nejčastěji používanými metodami jsou precipitační reakce ve vodných i nevodných prostředích. Příkladem může být sol-gel syntéza, kdy se suspenze

výchozích látek refluxuje po několik hodin a připravený prekursor je kalcinován v teplotním rozmezí 250 - 400°C [36-40]. Jako výchozí látky pro syntézy v kapalném stavu jsou obvykle použity dusičnany [34, 36, 38-40, 42], alkoxidy [41] a šřavelany [34]. Aditiva (jako polyethylenglykol [42], močovina či kyselina citrónová [21, 40]) přidávaná během syntézy mohou ovlivňovat nukleaci či růst částic nebo jejich tvar. V případě příměsí povrchově aktivních látek bylo dosaženo kulového tvaru částic a nanokrystalické struktury [41]. V případě hydrotermální syntézy byly získány prášky s jehlicovitým tvarem částic [33]. Podle literatury byly připraveny nejčastěji  $\alpha$  a  $\beta$  fáze, v případě  $\beta$  fáze byly popsány její elektrické vlastnosti na základě studia mikrostruktury mřížky pomocí impedanční spektroskopie [48]. V mnoha případech se nepodařilo syntetizovat jednofázový oxid, ale polymorfní směs [34, 41-42, 44].

### 3.1.2 Experimentální část

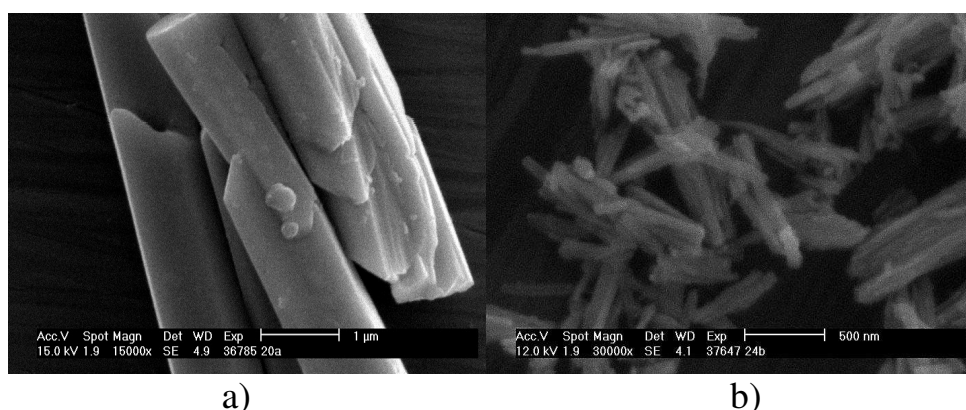
Oxid bismutitý byl připraven precipitační reakcí z roztoku. Prvním krokem bylo srážení hydroxidu bismutitého hydroxidem amonným z roztoku dusičnanu bismutitého a druhým krokem byla transformace hydroxidu bismutitého na oxid bismutitý v mikrovlnném poli o frekvenci 2,45 GHz a maximálním výkonu 1400 W (Anton Paar, Multiwave 3000). Hydroxid bismutitý byl připraven reakcí 0,2 M dusičnanu bismutitého rozpuštěného ve 2,2 M vodném roztoku kyseliny dusičné s 0,09M roztokem hydroxidu amonného. Vzniklá bílá sraženina byla promyta do neutrálního pH. Připravený hydroxid byl o různých koncentracích nadávkován do mikrovlnného reaktoru. Pro úpravu pH reakční směsi byly použity  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  a  $\text{NaOH}$ . Oxid bismutitý byl syntetizován při různé teplotě, tlaku, době reakce a pH v mikrovlnném poli. Druhým typem syntéz byla precipitace oxidu bismutitého z roztoku dusičnanu bismutitého, v přítomnosti disperzní látky a hydroxidu sodného. Byly připraveny vodné roztoky reaktantů a vychlazeny na teplotu nižší než 10°C. 60 ml 2,06 M  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bylo smícháno s 40 ml 0,044 M PEG 4000 a 110 ml 4 mol/l  $\text{NaOH}$  [30]. Reakční směs byla zchlazena na teplotu nižší než 10°C a nadávkována do mikrovlnného reaktoru (Anton Paar, Multiwave 3000). Syntetizované prášky byly promyty deionizovanou vodou do neutrálního pH a vysušeny při 110°C. Připravené prášky byly analyzovány z hlediska fázového složení a morfologie produktů. Produkty byly testovány i z hlediska jejich katalytické aktivity.

### 3.1.3 Diskuse a výsledky

Byl studován vliv reakčních parametrů na výsledné vlastnosti produktu, a to reakční teplota, reakční doba, pH výchozího prekursoru, přítomnost disperzantu v reakční směsi, míchání reakční směsi během mikrovlnné syntézy. Jedním z parametrů ovlivňujících vlastnosti produktu se ukázalo pH výchozího prekursoru. Fázové složení připravených prášků bylo silně závislé na pH suspenze. Při kyselém

pH suspenze byl připraven téměř amorfni produkt, který se při zvyšování pH do zásadité oblasti fázově měnil a při pH 12 byl připraven čistý oxid bismutitý -  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Tvar částic byl destičkovitý a s rostoucím pH klesal měrný povrch oxidu bismutitého. Měrný povrch částic připraveného  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  byl  $1,75 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Dalším parametrem, který významně ovlivnil krystalizaci produktu bylo míchání během mikrovlnné syntézy. Během reakce dochází k četným srážkám mezi molekulami látek, četnost těchto srážek lze zvýšit pomocí míchání během syntézy. Mikrovlnné pole zahřívá reakční směs v celém jejím objemu, což má vliv na zvýšení počtu srážek mezi molekulami a celkové urychlení procesu krystalizace. Zrychlení krystalizace urychluje proces růstu zárodků a velké částice vznikají za krátkou dobu. V případě, že reakční směs během syntézy nebyla míchána, byly připraveny krystalické prášky o vysokém specifickém povrchu (až  $55,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ).



Obr.5 Morfologie produktů: a) S21 – mícháno, b) S22 – nemícháno  
(ph~12 / 60 min / 40°C / konc.  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – 2,06 mol/l / konc. PEG 4000 – 0,04mol)

Tento jev byl patrně způsoben snížením četnosti srážek mezi molekulami a tím prodloužení procesu nukleace a zkrácení procesu růstu [29]. Při míchání během mikrovlnné syntézy byly připraveny částice tyčinkovitého tvaru šířky  $1 \mu\text{m}$  a délky několika mikrometrů (viz Obr.5a). Pokud směs míchána nebyla, bylo dosaženo nanokrystalické struktury částic (viz Obr.5b).

Vybrané prášky byly analyzovány termickou analýzou (TA) a infračervenou spektroskopií (IR) pro stanovení počtu OH skupin v daném produktu. Z výsledků vyplývá, že fázově čistý oxid bismutitý ( $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) byl připraven pouze v silně zásaditém prostředí  $\text{pH} > 12$  a to bez použití povrchově aktivní látky. V případě použití povrchově aktivní látky PEG 4000 RTG difrakční analýza ukázala čistý  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , avšak IR a TA analýza zaznamenala i přítomnost OH skupin. Tento jev může být vysvětlen mírně zpomalenou rychlostí kondenzace v přítomnosti disperzantu.

Množství OH skupin lze hodnotit i z hlediska mechanismu reakce. Pro mechanismus reakce byla zásadní hodnota pH během syntézy. Pro precipitaci v neutrálním prostředí bylo typické spotřebovávání OH skupin v průběhu reakce; v neutrálním prostředí bylo konečné pH suspenze nižší než počáteční pH. Nedostatek OH skupin zastavil hydrolytický a polykondenzační proces ve stádiu oxo-hydroxidu. V případě velmi vysokého pH (~12-13) během precipitace zůstalo pH po skončení reakce

stejně jako na počátku reakce a polykondenzací vznikl oxid. Mechanismus reakce tedy probíhá ve dvou krocích, které jsou závislé na pH suspenze. Prvním krokem je hydrolýza povrchu částic, při kyselém pH k hydrolýze nedošlo úplně a při silně zásaditém pH byla její doba zkrácena na minimum. Druhým krokem byla polykondenzace, kdy docházelo k transformaci OH skupin nukleofilní adicí a eliminací vody na vazbu O-Bi-O.

### 3.1.4 Závěr ke kapitole 3.1

Hydrolýzou a kondenzací roztoku dusičnanu bismutitého v zásaditém prostředí v mikrovlnném poli byl připraven oxid bismutitý  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s měrným povrchem 0,4-55 m<sup>2</sup>/g. Reakční mechanismus se skládal z hydrolýzy bismutité soli a kondenzace hydroxylových skupin za vzniku oxidové vazby. Stupeň kondenzace byl ovlivněn zejména hodnotou pH a reakční dobou. Míchání reakční směsi během syntézy se ukázalo jako významný faktor, který měl vliv na morfologii výsledného produktu. Pokud směs nebyla míchána, byl připraven nanočásticový  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s relativně vysokým měrným povrchem (až 51 m<sup>2</sup>/g). Přídavek disperzantu výrazně neovlivnil morfologii připraveného  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalytické testy syntetizovaných prášků ukázaly katalytickou aktivitu při teplotách v rozmezí 500-580°C (až 15% konverze). Přítomnost OH skupin v syntetizovaných oxohydroxidech bismutitých se ukázala jako možný inhibitor katalytické oxidace isobutanu na 1,5-dimethyl-2,5-hexadien.

## 3.2 VÍCESLOŽKOVÉ SYSTÉMY -La-Co-O, La-Ca-Co-O, La-Ca-Co-Al-O, La-Sr-Fe-Ti-O A La-Ca-Fe-Ti-O

### 3.2.1 Současný stav poznání v oblasti přípravy a vlastností perovskitů

Tato kapitola je věnována dvousložkovým, tříložkovým a čtyřsložkovým systémům, a to jak po syntetické stránce, tak i z hlediska jejich vlastností, složení a možností aplikace. Pozornost byla zaměřena na oxidové systémy s perovskitovou strukturou typu ABO<sub>3</sub>. Vlastnosti perovskitových materiálů jsou velmi různorodé v závislosti na jejich složení a stechiometrii a tím i krystalové struktuře. Jedná se o fyzikální vlastnosti (elektrické, magnetické a optické), adsorpční vlastnosti (adsorpce CO a NO a O<sub>2</sub>), specifický povrch a porozitu, tepelnou stabilitu v redukčních atmosféře, redoxní vlastnosti (schopnost redukce a oxidace na povrchu keramiky), schopnosti iontové výměny a katalytické vlastnosti. Hlavní pozornost výzkumu je zaměřena na průmyslové aplikace perovskitů s požadovanými elektrickými vlastnostmi (např. smíšená vodivost), s vysokými transportními vlastnostmi, se schopností iontové výměny a se schopností práce za vysokých teplot v oxidačních či redukčních atmosférách. Výsledná aplikace bývá součástí palivových článků či kyslíkových membrán.

Obecně perovskitové systémy ABO<sub>3- $\delta$</sub> , kde iontem na místě A je La a prvky na místě B jsou Cr, Mn, Fe, Ni, Ti a Co, jsou studovány z hlediska oxidačních vlastností. Ion

v poloze A (a jeho případné dopanty) má významný vliv na stabilitu perovskitu při vysokých teplotách a současně příhodným dopováním může vnášet strukturní defekty do struktury (zejména kyslíkové vakance). Ionty v poloze B a jeho dopanty ovlivňují katalytickou aktivitu. Perovskity vhodné pro oxidaci materiálů by měly mít odpovídající smíšenou vodivost (elektronovou i iontovou), obsah kyslíkových vakancí a schopnost mobility kyslíkových aniontů strukturní mřížkou materiálu [45]. Mezi studované perovskitové systémy vhodné pro membránové aplikace (parciální oxidace methanu na syntézní plyn, suchá reformace) patří La-Ni-O [46-52] či La-Co-O [47, 52-54]. Z hlediska syntézy je používáno konvenčních i nekonvenčních metod. Klasická vysokoteplotní reakce v tuhé fázi [55] vede k úspěšným výsledkům syntézy. Koprecipitační, sol-gel či spalovací reakce [52, 54-58] reprezentují skupinu tzv. syntéz mokrou cestou, které jsou nejčastějšími metodami přípravy jednofázových čtyřsložkových soustav na bázi La-Co-O dopovaných v polohách A i B.

Mezi další studované struktury patří systém La-Sr(Ca)-Fe-Ti-O. Data související s perovskitovým systémem  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ , jehož syntéza a vlastnosti (transportní, elektrické i katalytické) byly studovány zejména z hlediska aplikace pro výrobu syntézního plynu, byla publikována mnoha autory. Byly studovány různé metody přípravy a vlastnosti keramiky v souvislosti s defektním chováním různých stechiometrií systému  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$  [59-66].

Příprava čtyřsložkových perovskitových systémů přináší určitá specifika. Základním problémem je samotná příprava jednofázových soustav. Konvenční metody, jako např. vysokoteplotní reakce v tuhé fázi, bývají ve výsledku úspěšné, ale úspěšné syntéze předchází desítky hodin vysokoteplotní reakce většinou kombinované s mnohahodinovou mechanochemickou aktivací výchozích složek – oxidů. Prvními jsou mokré cesty přípravy. Tyto typy přípravy jsou reprezentovány Pechiniho syntézou [67, 68] a spalovacími metodami – „glycine-nitrate“ spalovací reakce [48, 69, 70], resp. sprejová pyrolýza [59-61]. Druhou skupinou jsou konvenční vysokoteplotní reakce v tuhé fázi („solid state reactions“) [71, 72].

V této kapitole jsou srovnány metody přípravy dvousložkových, třísložkových a čtyřsložkových oxidových struktur, jejich charakterizace z hlediska fázového a chemického složení, morfologie i zpracování v hutnou keramiku. Cílem je připravit jednofázovou dvou-, tří- a čtyřsložkovou strukturu o určené stechiometrii. U vybraných syntetizovaných prášků byly určeny transportní, elektrické a katalytické vlastnosti.

### 3.2.2 Experimentální část

Pro syntézu perovskitů o struktuře  $\text{La}-(\text{Ca})-\text{Co}-(\text{Al})-\text{O}$  byla zvolena metoda glycinové spalovací syntézy (perovskity jsou dále označeny LC\_GNP, LCC\_GNP a LCCA\_GNP). Stechiometrické množství dusičnanů příslušných kovů bylo smícháno ve směsný vodný roztok. Glycin byl přidán v několika molárních poměrech – 0,33; 0,56; 0,67; 1. Směs byla zahřívána pro odpaření veškeré vody, kdy došlo k samovznícení a spálení prekursoru na popel obsahující perovskit. Popel byl

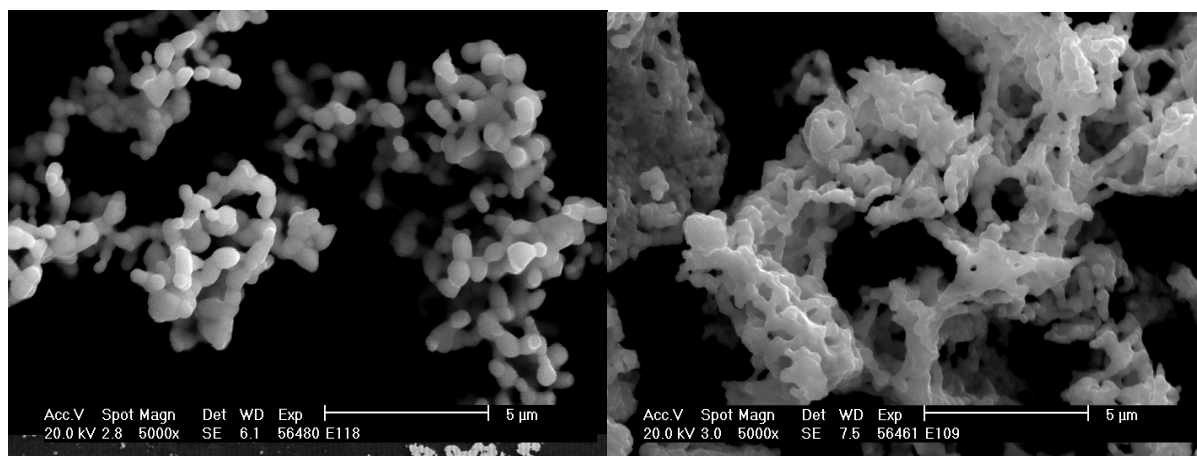
kalcinován při 950°C po dobu 5 hod pro odstranění zbytků z organické fáze a stabilizace perovskitu. Perovskity se strukturou *La-Sr(Ca)-Fe-Ti-O* byly připraveny pomocí konvenční vysokoteplotní reakce v tuhé fázi. Prekursor byl připraven mechanochemickou aktivací alkoholové suspenze  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,999%, Verochem),  $\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$  (99,99%, Verochem),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (p.a., Sigma Aldrich) a  $\text{TiO}_2$  (rutil, p.a., Sigma Aldrich) v planetovém kulovém mlýnu pomocí Zr mlecích koulí o průměru 5 mm. Suspenze byly míchány po dobu 12 hod, poté vysušeny a prášky byly pomlety a kalcinovány při 1100°C po dobu 30 hod (dále označovány jako LSFT\_SSR, LCFT\_SSR). Jako nekonvenční metody použité pro přípravu čtyřsložkových systémů byly zvoleny dvě metody založené na mokré cestě, a to sprejová pyrolýza (dále označována jako LSFT\_SP) a spalovací glycinová metoda (dále označována jako LSFT\_GNP a LCFT\_GNP). Obě metody vycházejí z vodného roztoku solí jednotlivých prvků ve stechiometrické poměru. Pro La, Sr, Ca a Fe byly použity ve vodě rozpustné dusičnany. V případě titanu je převedení do vodného roztoku složitější. Propoxid titaničitý byl převeden pod proudem dusíku do předem připraveného vodného roztoku kyseliny citrónové zahřátého na 90°C. Roztok byl míchán při pokojové teplotě do úplného rozpuštění. Směsný roztok všech solí výchozích látek ve stechiometrickém poměru byl v případě sprejové pyrolýzy nasát a pomocí speciální trysky převeden na aerosol a vstříknut do válcové kanthalové pece, kde se při teplotě okolo 1000°C transformoval na výsledný oxid. Vzniklý prekursor byl kalcinován při 950°C po dobu 2 hod pro odstranění uhličitanových zbytků z použité organické fáze. V případě glycinové spalovací metody byl přidán glycin jako komplexační činidlo a palivo pro spalovací reakci (v molárním poměru  $\text{glycin}/\text{NO}_3^- = 5/9$ ).

Připravené prášky byly charakterizovány zejména z hlediska fázového složení, morfologie keramických prášků a mikrostruktury slinuté keramiky. Rozklad keramických prášků byl proveden pomocí mikrovlnného systému Multiwave 3000 (Anton Paar, Německo) a chemická analýza byla provedena na ICP-MS (Thermo, USA) a EDX analýzy na přístroji SEM XL 30 (Philips, Holandsko). Vybrané keramické prášky byly z hlediska jejich katalytické aktivity analyzovány pomocí teplotně programové redukce (TPR- $\text{CH}_4$ ). Během testování byl sledován typ oxidace (parciální či celková) methanu a zároveň bylo určeno přesné množství vznikajících produktu katalytické reakce. Vybrané perovskity byly zpracovány v hutnou keramiku (o rozměrech 4,0mm×5,0mm×21,0 mm), u které byla sledována tepelná roztažnost materiálu a byly určeny elektrické a transportní vlastnosti pomocí relaxace elektrické vodivosti v materiálu.

### 3.2.3 Diskuse a výsledky

#### *Perovskitový systém na bázi La-(Ca)-Co-(Al)-O*

Perovskitový systém odvozený od La-Co-O byl syntetizován pomocí nekonvenční glycinové spalovací metody. Cílem byla syntéza jednofázové struktury a určení vlivu množství palivové složky (tj. glycinu) v systému na zformování perovskitové struktury, čistotu produktu a jeho morfologii. Perovskit  $\text{LaCoO}_3$  byl výchozí surovinou pro dopování, jak v poloze *A* tak v poloze *B* perovskitové struktury  $\text{ABO}_3$ . V případě krystalizace struktury LCC byly připraveny jednofázové soustavy při všech molárních poměrech ( $0,33\text{--}1 \text{ G/NO}_3^-$ ) glycinu k dusičnanovým skupinám. V případě poměru 0,33 byl sice perovskit připraven, ale pouze malá část byla ve formě charakteristického černého popelu. Zbytek prekursoru byl ve formě nespálené pěny vytvořené během spalovacího procesu. Poměry pod hranici 0,33 se tedy ukázaly jako neúčinné. Spalovací reakce neproběhla a i po zapálení směsi nedošlo ke vzniku popelu s perovskitovou strukturou. Polykondenzace na oxidovou strukturu očekávaná během tepelného procesu nebyla dokončena vlivem nízké teploty plamene a jeho nedokonalým spalováním. V případě složitějšího systému je tedy nutný vyšší obsah glycinu v prekursoru pro úplnou spalovací reakci, kdy produktem je jednofázový perovskitový systém. U všech syntetizovaných prášků byl pozorován téměř kulový tvar částic (380 - 800 nm) a jejich aglomerace do kanálkovitých útvarů (i po ultrazvukovém rozrušení prášku v alkoholu). Kulový tvar částic (Obr.6) by mohl být dobrým indikátorem pro další zpracování keramických prášků pro membránové aplikace. Poměr 0,67 se z hlediska mikrostruktury jeví jako optimální.



Obr.6 Morfologie perovskitu  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$

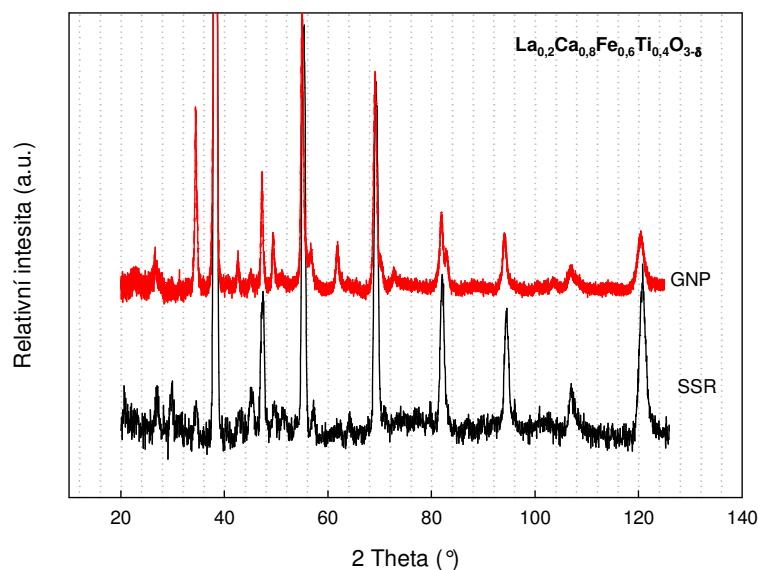
Stanovení chemického složení dvousložkových, třísložkových a čtyřsložkových oxidů bylo jedním z dílčích cílů práce. Pro mokrý rozklad perovskitových struktur bylo použito konvenčních i nekonvenčních druhů vedení tepla urychlujícího rozkladnou reakci. Základním postupem bylo určení druhu rozkladných činidel pro úspěšné převedení syntetizovaných prášků do roztoku. Cílem bylo úplné převedení perovskitových struktur do vodného roztoku za krátký reakční čas a za použití, co nejméně agresivních, chemických činidel. V případě nejjednodušší struktury



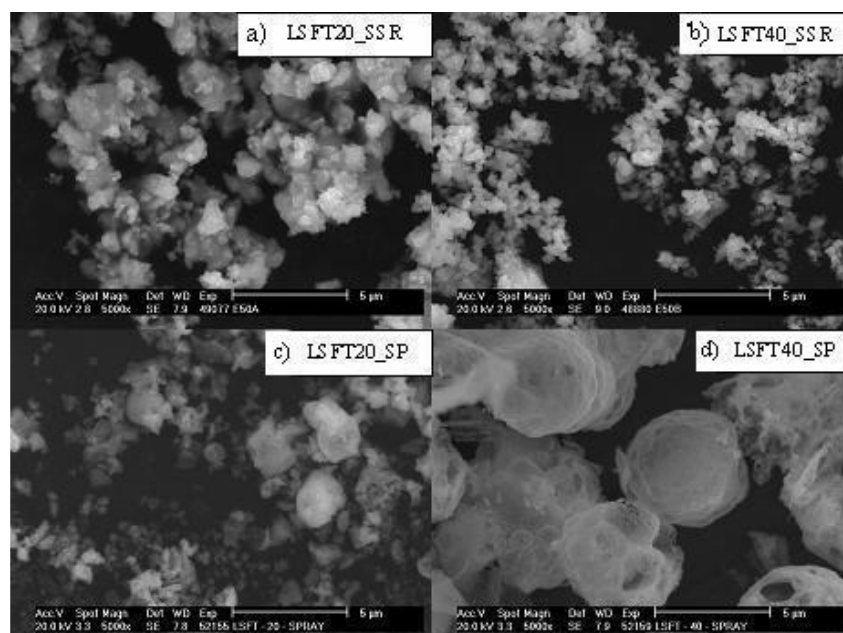
( $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ) bylo zapotřebí nejvyšších reakčních časů pro úplné převedení do roztoku. Stabilita v agresivních prostředích ukazuje na vysokou pevnost vazby v perovskitové struktuře. V případě dopovaných struktur LCC a LCCA se reakční čas viditelně zmenšil. Tento jev byl pravděpodobně způsoben dopováním stabilní struktury LC, kdy se vnášením dalších iontů do struktury snížila pevnost vazeb ve struktuře a jednotlivé ionty měly větší afinitu k dusičnanovým-chloridovým aniontům. Nekonvenční ohřev se v případě LC, LCC a LCCA struktury ukázal jako účinná metoda rychlého mokrého rozkladu sloučenin.

### ***Perovskitový systém na bázi La-Sr(Ca)-Fe-Ti-O***

Perovskitový systém La-Sr(Ca)-Fe-Ti-O (dále LSFT či LCFT) byl syntetizován pomocí vysokoteplotní reakce v tuhé fázi, sprejové pyrolýzy a glycinové spalovací reakce. Byl sledován vliv metod na výsledné vlastnosti produktu. Z hlediska fázové čistoty jednotlivých prášků byly všechny tři metody úspěšné v přípravě jednofázových perovskitů LSFT20 a LSFT40 s kubickou krystalovou mřížkou. Současně byl sledován vliv dopování v místě *B* ionty  $\text{Ti}^{4+}$  na krystalizaci produktu. Perovskit s 80 mol.%  $\text{Ti}^{4+}$  ionty se vytvořil, ale v perovskitu byla příměs nečistot (nezreagované výchozí oxidy, sekundární perovskitová fáze). V případě systému LCFT byly keramické prášky syntetizovány pomocí konvenční vysokoteplotní reakce v tuhé fázi a glycinové spalovací reakce. Obr.7 ukazuje fázové složení LCFT40 prášků syntetizovaných pomocí SSR a GNP metody. Na difraktogramech jsou patrné rozdíly ve fázovém složení a analýzou se potvrdila i rozdílná krystalická mřížka (SSR- ortorombická, GNP-tetragonální). Lze usoudit, že pomocí nekonvenční metody byla připravena čistější a symetričtější struktura. Metody (vysokoteplotní reakce v tuhé fázi a glycinová spalovací reakce) byly dále hodnoceny z hlediska primární velikosti částic a jejich aglomerace. Morfologie syntetizovaných prášků je zobrazena na Obr.8, kde jsou dány do kontrastu LSFT prášky připravené vysokoteplotní reakcí v tuhé fázi a sprejovou pyrolýzou. Snímky nám dávají informaci o stupni aglomerace prášků. V případě LSFT40\_SP je velikost aglomerátů 4  $\mu\text{m}$ , což koreluje se snímkem (Obr.8d), kde jsou vidět aglomeráty o velikosti až 5  $\mu\text{m}$ . Tento zvýšený stupeň aglomerace může být problémem pro následující zpracování prášků v hutnou keramiku.



Obr.7 Fázové složení LCFT40 perovskitu syntetizovaný pomocí SSR a GNP metody



Obr.8 Morfologie syntetizovaných prášků

Vysokotlaký rozklad těchto materiálů se ukázal jako komplikovaný i za přítomnosti nekonvečních polí (mikrovln). Úplné převedení perovskitů o struktuře La-Sr(Ca)-Fe-Ti-O do roztoku bylo úspěšné za použití agresivních činidel (kombinace kyseliny dusičné, chlorovodíkové, fluorovodíkové a peroxidu vodíku), kterých bohužel nelze použít pro chemickou analýzu pomocí ICP-MS.

Vybrané jednofázové práškové perovskity LSFT připravené sprejovou pyrolýzou a vysokoteplotní reakcí v tuhé fázi byly tvarovány a slinovány do objemové keramiky vhodné pro další testování jejích vlastností. Nejvyšších hustot (až 99% t.h.) bylo dosaženo při slinování LSFT20 perovskitu při teplotě 1200°C po dobu 10 hod. Během slinovacího procesu byla zaznamenána objemová expanze, která

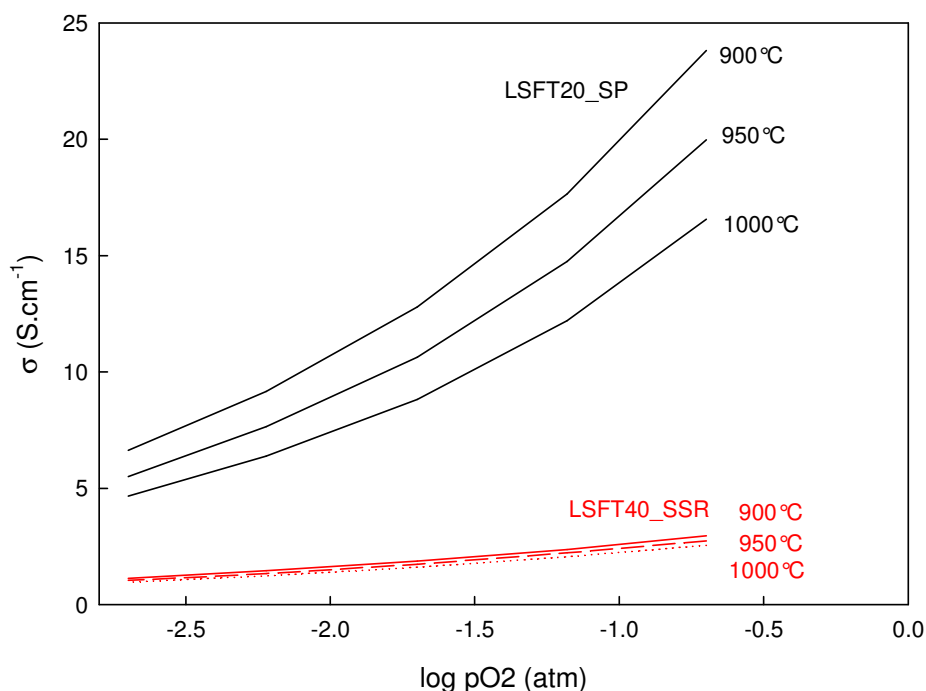
způsobovala praskání vzorku na povrchu. Při chlazení 50°C/hod docházelo k expanzi způsobené změnou rovnováhy koncentračního gradientu  $O^{2-}$  iontů v tělese. Při snížení rychlosti chlazení došlo k ustanovení rovnováhy toku  $O^{2-}$  iontů na povrchu a uvnitř tělesa. Pro dosažení optimálního procesu bez praskání tělesa byl určen interval mezi 400 – 1000 °C, kdy byla rychlost ochlazování tělesa snížena až na 9°C/hod. Na slinuté keramice LSFT byla pomocí vysokoteplotního dilatometru sledována tepelná roztažnost materiálu. Vliv substituce Ti na tepelnou stabilitu systému byl evidentní při vyšších teplotách. Zatímco u LSFT40 se ukazuje plynulý nárůst hodnoty koeficientu tepelné roztažnosti ( $\alpha$ ), u LSFT20 byl  $\alpha$  do 600°C téměř konstantní, při zvýšení teploty nad 600°C pak došlo k významnému nárůstu hodnoty koeficientu (až  $29 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). Nižší hodnoty koeficientu tepelné roztažnosti pro LSFT40 v rozmezí 600-800 °C mohou být spojeny s nižším obsahem vakancí. Množství vakancí je nepřímo úměrné obsahu  $Ti^{4+}$  iontů v poloze *B* struktury perovskitu. S vyšším obsahem  $Ti^{4+}$  iontů je spojena nižší populace vakancí ve struktuře (viz rovnice (5) a s ní spojená diskuse). Chování LSFT materiálu je podobné s publikovanými daty pro obdobné stechiometrie  $La_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$  [73] a  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3-\delta}$  [74]. Dále byly na slinuté keramice LSFT o rozměrech (4,0mm×5,0mm×21,0mm) určeny elektrické a transportní vlastnosti. Data získaná pro výpočty difúzních koeficientů a koeficientu transportu kyslíkových iontů byla naměřena při parciálním tlaku  $O_2$  v  $N_2$  v rozmezí 0,02 až 0,2 atm. Vliv dopování a teploty na hodnotu celkové elektrické vodivosti materiálu je uveden na Obr.9. Perovskit La-Sr-Fe-Ti-O je, při vyšším parciálním tlaku kyslíku, p-typ vodiče a jeho elektronová vodivost vzrůstá v závislosti na  $p_{O_2}$ . Tento defektní systém je popsán rovnicí (4).

$$\frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} = O_o^x + 2h^{\bullet} \quad (4)$$

S rostoucí teplotou dochází ke snížení celkové vodivosti pro LSFT20 i LSFT40 (Obr.9), což je v souladu s generací elektronových děr či kyslíkových vakancí (defektní rovnováha popsána rovnicí (4)). Při zvýšené teplotě dochází k posunu rovnováhy ve prospěch generace kyslíkových vakancí, což je současně spojené s anihilací elektronových děr. Evidentní je předpokládaný vliv obsahu Ti na vodivost patrný (viz Obr.9) při snížení obsahu Ti z 40 na 20 mol.%. Substituce iontů  $Fe^{3+}$  ionty  $Ti^{4+}$  v poloze *B* ve struktuře perovskitu je popsána pomocí rovnice (5):

$$[Sr_{La}'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [Ti_{Fe}^{\bullet}] + h^{\bullet}. \quad (5)$$

S nárůstem Ti dochází k anihilaci jak elektronových děr ( $h^{\bullet} = Fe_{Fe}^{\bullet}$ ), tak kyslíkových vakancí ( $[V_o^{\bullet\bullet}]$ ), popř. obou. Z Obr.9 můžeme usoudit, že při daných teplotách a parciálních tlacích  $O_2$  bude Ti snižovat množství p-nosičů náboje v materiálu. Získaná data jsou obdobná jako data publikovaná na podobných stechiometriích LSFT v literatuře [59, 62-65]. Byly zjištěny i transportní vlastnosti materiálu. Obecně objemový difúzní koeficient klesal s rostoucím parciálním tlakem  $O_2$  a s rostoucím obsahem Ti v materiálu při současném nárůstu teploty.



Obr.9 Vliv  $p_{O_2}$ , teploty a obsahu Ti v LSFT struktuře na celkovou vodivost materiálu

### 3.2.4 Závěr ke kapitole 3.2

Glycinová spalovací syntéza se ukázala jako nejvhodnější metoda syntézy vícesložkových materiálů. Syntetizované perovskity La-Co-O, La-Ca-Co-O a La-Ca-Co-Al-O byly fázově čisté s velikostí částic v rozmezí 380-870 nm. Z hlediska získaných vlastností připravených materiálů (fázová čistota, velikost částic a chemické složení) byl nalezen optimální molární poměr mezi palivem a oxidantem. Studium syntetizovaných prášků v oblasti heterogenní katalýzy ukázalo, že dopování struktury La-Co-O bylo úspěšné. Dopování polohy A ionty  $Ca^{2+}$  a polohy B ionty  $Al^{3+}$  přineslo až trojnásobný výtěžek produktů parciální oxidace (syntézního plynu).

Perovskitový systém La-Sr-Fe-Ti-O byl úspěšně syntetizován pomocí nekonvenční spalovací metody, sprejové pyrolýzy a současně i konvenční vysokoteplotní reakcí v tuhé fázi. V porovnání s konvenční vysokoteplotní reakcí v tuhé fázi byly získány jednofázové keramické prášky během podstatně kratší doby syntézy. Prášky připravené glycinovou spalovací syntézou měly kulový tvar částic, jejichž velikost se pohybovala v rozmezí 140-380 nm. Prášky připravené sprejovou pyrolýzou a vysokoteplotní reakcí v tuhé fázi (LSFT20 a LSFT40) byly zpracovány v objemovou keramiku o konečné hustotě až 99% t.h. a byly testovány její vlastnosti. Bylo zjištěno, že objemová expanze materiálu, která byla hlavním příčinou vzniku prasklin na povrchu objemové keramiky, byla způsobena rychlým chlazením materiálu. Na základě stanovení koeficientu tepelné roztažnosti byl zjištěn vliv substituce  $Ti^{4+}$  v B poloze perovskitové struktury. S narůstajícím obsahem Ti ve struktuře docházelo k zvýšení tepelné roztažnosti materiálu (v

rozmezí teplot 600-800 -  $21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pro 40 mol.% Ti a  $29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pro 20 mol.% Ti). Celková vodivost materiálu se měnila v závislosti na obsahu Ti, teplotě a parciálním tlaku  $\text{O}_2$ . Se vzrůstající teplotou a obsahem Ti se snižovala celková vodivost materiálu. S nárůstem parciálního tlaku kyslíku rostla celková vodivost materiálu. Toto chování lze přisuzovat přítomnosti kyslíkových vakancí v systému a jejich objemové difúzi, která byla řídícím jevem transportních vlastností. Pomocí tepelně programovatelné redukce byl pozorován vliv obsahu  $\text{Ti}^{4+}$  iontů ve struktuře na oxidaci methanu, kdy s narůstajícím obsahem  $\text{Ti}^{4+}$  iontů ve struktuře roste podíl úplné oxidace při procesu.

Systém La-Ca-Fe-Ti-O byl úspěšně syntetizován pomocí spalovací glycinové syntézy i vysokoteplotní reakce v tuhé fázi. Testováním připravených keramických LCFT prášků pomocí TPD- $\text{CH}_4$  se projevil příznivý vliv rostoucího obsahu  $\text{Ca}^{2+}$  iontů na množství získaných produktů parciální oxidace ( $\text{CO} + \text{H}_2$ , - syntézní plyn).

## 4. ZÁVĚR

Syntézy s využitím nekonvenčních polí se ukázaly jako vhodné pro přípravu jednosložkových keramických systémů. Příkladem úspěšné syntézy byla hydrolýza bismutitých solí a kondenzace hydroxylových skupin na  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  v přítomnosti mikrovlnného pole. Byl prokázán výrazný vliv pH výchozí suspenze na kondenzaci hydroxylových vazeb. Při nízkých reakčních teplotách a absenci míchání reakční směsi (což mělo za následek snížení počtu srážek nukleí během růstu částic inicializovaných mikrovlnným polem) byl připraven nanočásticový oxid bismutitý. Přítomnost OH skupin ve formě oxohydroxidů bismutitých se ukázala jako možný inhibitor katalytické oxidace isobutanu na 1,5-dimethyl-2,5-hexadien.

Pro syntézu vícesložkových keramických systémů se syntézy v mikrovlnném poli ukázaly jako nedostačující, proto byly studovány další možné metody na bázi tzv. mokré cesty. Jako nejvýhodnější se ukázala metoda spalovacích reakcí. Základem této metody je příprava dokonale homogenizovaného roztoku dusičnanů příslušných kovů zakomplexovaných do glycinové struktury. Metoda byla srovnávána s konvenční vysokoteplotní reakcí v tuhé fázi, která je pro přípravu jednofázového vícesložkového systému s perovskitovou strukturou náročná z hlediska dlouhých reakčních časů a vysoké reakční teploty (pro dosažení jednofázové struktury minimálně  $1100^\circ\text{C}$  po dobu až 30 hod). Výsledná velikost částic prášků připravených metodou glycinové spalovací reakce se pohybovala v rozmezí od 200 do 870 nm v závislosti na molárních poměrech reaktantů – paliva (glycin) a oxidovadla (dusičnany).

Jednofázové tříložkové a čtyřložkové perovskitové struktury byly úspěšně syntetizovány pomocí glycinové spalovací syntézy za velmi krátké reakční doby a při nižších teplotách ( $900^\circ\text{C}$  pro úplné odstranění organických zbytků z paliva a stabilizaci perovskitové struktury) než jsou běžné při vysokoteplotní reakci v tuhé fázi. Kulový tvar připravených částic je předpokladem dobrých slinovacích vlastností a snazší přípravy hutné keramiky s minimálním obsahem porů.

# SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Tao, Irvine JTS. Catalytic Properties of the Perovskite Oxide  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  in Relation to Its Potential as a Solid Oxide Fuel Cell Anode Material. *Chemistry of Materials* 2004;16:4116.
- [2] Pena-Martinez J, Marrero-Lopez D, Ruiz-Morales JC, Savaniu C, Nunez P, Irvine JTS. Anodic Performance and Intermediate Temperature Fuel Cell Testing of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  at Lanthanum Gallate Electrolytes. *Chemistry of Materials*. 2006;18:1001.
- [3] Fu QX, Tietz F, Stover D.  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153:D74.
- [4] Ovalle A, Ruiz-Morales JC, Canales-Vázquez J, Marrero-López D, Irvine JTS. Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs. *Solid State Ionics*. 2006;177:1997.
- [5] Huang Y-H, Dass RI, Denyszyn JC, Goodenough JB. Synthesis and Characterization of  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ . *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153:A1266.
- [6] Huang Y-H, Dass RI, Xing Z-L, Goodenough JB. Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. *Science*. 2006;312:254.
- [7] Sunarso J, Baumann S, Serra JM, Meulenberg WA, Liu S, Lin YS, Diniz da Costa JC. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science*. 2008;320:13.
- [8] Teraoka Y., Zhang H.M. , Furukawa S., Yamazoe N. . Oxygen permeation through perovskite-type oxides. *Chem. Lett.* 1985;11: 1743.
- [9] Kovalevsky AV, Kharton VV, Tikhonovich VN, Naumovich EN, Tonoyan AA, Reut OP, Boginsky LS. Oxygen permeation through  $\text{Sr}(\text{Ln})\text{CoO}_3$  (Ln = La, Nd, Sm, Gd) ceramic membranes,. *Materials. Science and Engineering*. B 1998;52:105.
- [10] Shao Z. , Xiong G. , Cong Y. , Yang W. . Synthesis and oxygen permeation study of novel perovskite-type  $\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8-x}\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*. 2000;164: 167.
- [11] Kharton V.V., Yaremchenko A.A, Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Kerko P.F. Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes,. *Journal of Membrane Science*. 1999;163:307.
- [12] Teraoka Y, Zhang, H. M., Okamoto, K., Yamazoe, N. Mixed ionic-electronic conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type oxides. *Material Research Bulletin*. 1988;3:51.
- [13] Teraoka Y, Nobunaga, K., Okamoto, K., Miura, N., Yamazoe, N. Influence of constituent metal cations in substituted  $\text{LaCoO}_3$  on mixed conductivity and oxygen permeability. *Solid State Ionics* 1991, 1988;48, 51.
- [14] Teraoka Y, Nobunaga T, Yamazoe N. Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides. *Chemical Letters*. 1988;3:503.
- [15] Pena M. A., Fierro JLG. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Review*., 2001;101:1981.
- [16] Goldschmidt VM. Geochemische Verterlungsgesetze der Elemente. Oslo: Norske Videnskap, 1927.
- [17] Megaw HD. Crystal structure of double oxides of the perovskite type,. *Proceedings of Physical Society*. 1946;58:13332] Chan N. H. S, R. K., Smyth D. M. Solubility of  $\text{TiO}_2$  in  $\text{BaTiO}_3$ . *Journal of American Ceramic Society*.. 1981; 64:448.
- [18] Lepe FJ, Fernández-Urbán J, Mestres L, Martínez-Sarrión ML. Synthesis and electrical properties of new rare-earth titanium perovskites for SOFC anode applications. *Journal of Power Sources*. 2005;151:74
- [19] Pechini MP. Barium titanium citrate, barium titanate and process for producing same In: Company SE, editor. North Adams, Massachusetts, 1966.
- [20] Chick LA, Pederson LR, Maupin GD, Bates JL, Thomas LE, Exarhos GJ. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Materials Letters* .1990;10:6.
- [21] Chick LA, Maupin GD, Pederson LR. Glycine-nitrate synthesis of a ceramic-metal composite. *Nanostructured Materials*. 1994;4:603.
- [22] Taubert T, Scholz P, Ondruschka B. Dehydrodimerization of isobutene to 2,5-dimethyl-1,5-hexadiene over bismuth-(III)-oxide and various additives. *Chemical Engineering & Technology*. 2006;29:468.
- [23] Fruth V, Ianculescu A, Berger D, Preda S, Voicu G, Tenea E, Popa M. Synthesis, structure and properties of doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. 26:3011.
- [24] Gattow G, Klippel W. Untersuchungen über Bismut(V)-oxid. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1980;470:25.
- [25] Moiseev G, Vatolin N, Belousova N. Thermodynamic investigations in the Bi-O system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000;61:289.
- [26] Moiseev GK, Vatolin NA, Belousova NV. Modeling of the synthesis of bismuth oxides. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2000;74:1415.

- [27] Moiseev GK, Vatolin NA, Belousova NV. Thermal decomposition of BiO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiO<sub>2</sub>, and Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in oxygen and argon media. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2000;74:1054.
- [28] Kumada N, Kinomura N, Woodward PM, Sleight AW. Crystal structure of Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with beta-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> type structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 1995;116:281.
- [29] Risold D, Hallstedt B, Gauckler L, Lukas H, Fries S. The bismuth-oxygen system. *Journal of Phase Equilibria*. 1995;16:223.
- [30] Harwig HA. On the Structure of Bismuthsesquioxide: The alpha, beta, gamma, and delta-phase. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1978;444:151.
- [21] Harwig HA, Weenk JW. Phase Relations in Bismuthsesquioxide. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1978;444:167.
- [32] Harwig HA, Gerards AG. The polymorphism of bismuth sesquioxide. *Thermochimica Acta*. 1979;28:121.
- [33] Cornei N, Tancrét N, Abraham F, Mentre O. New  $\mu$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Metastable Polymorph. *Inorganic Chemistry*. 2006;45:4886.
- [34] Yang Q, Li Y, Yin Q, Wang P, Cheng Y-B. Hydrothermal synthesis of bismuth oxide needles. *Materials Letters*. 2002;55:46.
- [35] Monnereau O, Tortet L, Llewellyn P, Rouquerol F, Vacquier G. Synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by controlled transformation rate thermal analysis: a new route for this oxide? *Solid State Ionics*. 2003;157:163.
- [36] Poleti D, Karanovic L, Zdujic M, Jovalekic E, Brankovic Z. Mechanochemical synthesis of gamma-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Science*. 2004;6:239.
- [37] Patil MM, Deshpande VV, Dhage SR, Ravi V. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles at 100 °C. *Materials Letters*. 2005;59:2523.
- [38] Atou T, Faqir H, Kikuchi M, Chiba H, Syono Y. A New High-Pressure Phase of Bismuth Oxide. *Materials Research Bulletin*. 1998;33:289.
- [39] Irmawati R, Noorfarizan Nasriah MN, Taufiq-Yap YH, Abdul Hamid SB. Characterization of bismuth oxide catalysts prepared from bismuth trinitrate pentahydrate: influence of bismuth concentration. *Catalysis Today*. 2004;93-95:701.
- [40] Anilkumar M, Pasricha R, Ravi V. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by citrate gel method. *Ceramics International*. 2005;31:889.
- [41] Jha RK, Pasricha R, Ravi V. Synthesis of bismuth oxide nanoparticles using bismuth nitrate and urea. *Ceramics International*. 2005;31:495.
- [42] Gotic M, Popovic S, Music S. Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles. *Materials Letters*. 2007;61:709.
- [43] Li W. Facile synthesis of monodisperse Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 2006;99:174.
- [44] Fruth V, Popa M, Berger D, Ionica CM, Jitianu M. Phases investigation in the antimony doped Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004;24:1295.
- [45] Mawdsley JR, Krause TR. Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 2008;334:311.
- [46] Batiot-Dupeyrat C, Gallego GAS, Mondragon F, Barrault J, Tatibouët J-M. CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub> as precursor material. *Catalysis Today* 2005;107-108:474.
- [47] Enger BC, Lodeng R, Holmen A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2008;346:1.
- [48] Ferreira AC, Ferraria AM, do Rego AMB, Gonçalves AP, Correia MR, Gasche TA, Branco JB. Partial oxidation of methane over bimetallic nickel-lanthanide oxides. *Journal of Alloys and Compounds* 2010;489:316.
- [49] Gallego GS, Mondragón F, Barrault J, Tatibouët J-M, Batiot-Dupeyrat C. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over La-Ni based perovskite precursors. *Applied Catalysis A: General* 2006;311:164.
- [50] Guo J, Lou H, Zhu Y, Zheng X. La-based perovskite precursors preparation and its catalytic activity for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Materials Letters* 2003;57:4450.
- [51] Pereñíguez R, González-DelaCruz VM, Holgado JP, Caballero A. Synthesis and characterization of a LaNiO<sub>3</sub> perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010;93:346.
- [52] Xu J, Zhou W, Li Z, Wang J, Ma J. Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:6646.
- [53] Xu Q, Huang D., et al. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of Ln<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm) perovskite-type complex oxides. *Journal of Alloys and Compound*. 2007;429 34.
- [54] Bosomoiu M, Bozga G, Berger D, Matei C. Studies on combustion catalytic activity of some pure and doped lanthanum cobaltites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;84:758.
- [55] Jin W, Li S, Huang P, Xu N, Shi J, Lin YS. Tubular lanthanum cobaltite perovskite-type membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas. *Journal of Membrane Science*. 2000;166:13.

- [56] Junwu Z, Xiaojie S, Yanping W, Xin W, Xujie Y, Lude L. Solution-Phase Synthesis and Characterization of Perovskite LaCoO<sub>3</sub> Nanocrystals via A Co-Precipitation Route. *Journal of Rare Earths*. 2007;25:601.
- [57] Seyfi B, Baghalha M, Kazemian H. Modified LaCoO<sub>3</sub> nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2009;148:306.
- [58] Sunarso J, Baumann S, Serra JM, Meulenberg WA, Liu S, Lin YS, Diniz da Costa JC. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation. *Journal of Membrane Science* 2008;320:13.
- [59] Taguchi H, Yamasaki S, Itadani A, Yosinaga M, Hirota K. CO oxidation on perovskite-type LaCoO<sub>3</sub> synthesized using ethylene glycol and citric acid. *Catalysis Communications* 2008;9:1913.
- [60] Park C.Y. JAJ. Thermal and chemical expansion properties of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>O<sub>3-x</sub>. *Solid State Ionics* 2005;176:2671.
- [61] Kaus I. WKKK, Krogh B., Aasland S. Oxygen transport properties in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>MyO<sub>3</sub>-[delta] (M = Cr, Ti), 0.2 < x < 0.8, 0.2 < yTi < 0.5, 0.1 < yCr < 0.3. *Solid State Ionics* 2007; 178:817.
- [62] Yoo J. VA, Wang S., Jacobson Allan J. Oxygen transport kinetics in SrFeO<sub>3</sub>-delta, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3</sub>-delta, and La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>-delta measured by electrical conductivity relaxation. *Journal of Electrochemical Society*. 2005;152:A497.
- [63] Tsipis EV, Patrakeeve M. V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Mather G.C., Shaula A.L., Leonidov I.A. , Kozhevnikov V.L. & Frade J.R. Transport properties and thermal expansion of Ti-substituted La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-[delta] (x=0.5-0.7). *Solid State Sci.* 2005;7:355.
- [30] Fagg DP, Kharton V. V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N. & Frade J.R., . The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO<sub>3</sub> in the search for potential SOFC anode materials. *Journal of European Ceramic Society*. 2001;21:1831.
- [64] Fagg DP, Waerenborgh J. C., Kharton V.V. & Frade J.R. Redox behavior and transport properties of La<sub>0.5-x</sub>Sr<sub>0.5-x</sub>Fe<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>-[delta] (0<x<0.1) validated by Mossbauer spectroscopy. *Solid State Ionics* 2002;146: 87.
- [65] Fagg DP, V. V. Kharton, Frade J.R. & Ferreira A.A.L. Stability and mixed ionic-electronic conductivity of (Sr,Li)(Ti,Fe)O<sub>3</sub>-[delta] Perovskites. *Solid State Ionics* 2003;156:45.
- [66] Park C. Y. JAJ, E. Electrical conductivity and oxygen nonstoichiometry of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.45</sub>O<sub>3</sub>-delta. *Journal of Electrochemical Society*. 2005;152:J65.
- [67] Lepe FJ, Fernández-Urbán J, Mestres L, Martínez-Sarrión ML. Synthesis and electrical properties of new rare-earth titanium perovskites for SOFC anode applications. *Journal of Power Sources* 2005;151:74.
- [68] Pechini MP. Barium titanium citrate, barium titanate and process for producing same In: Company SE, editor. North Adams, Massachusetts, 1966.
- [69] Chick LA, Maupin GD, Pederson LR. Glycine-nitrate synthesis of a ceramic-metal composite. *Nanostructured Materials* 1994;4:603.
- [70] Zhu G. FX, et al. Preparation and electrical properties of La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> using a glycine nitrate process. *Ceram. Int.* 2005; 31 115.
- [71] Wang S, van der Heide P. A. W. Chavez C., Jacobson A.J. , Adler S.B. An electrical conductivity relaxation study of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>CO<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-delta. *Solid State Ionics* 2003;156:201.
- [72] Bayraktar D, Clemens F., Diethelm S., Graule T., Van herle J., Holtappels P. Production and properties of substituted LaFeO<sub>3</sub>-perovskite tubular membranes for partial oxidation of methane to syn-gas. *Journal of European Ceramic Society*. 2007;27:2455.
- [73] Fagg DP, Kharton V. V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N. & Frade J.R., . The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO<sub>3</sub> in the search for potential SOFC anode materials. *Journal of European Ceramic Society*. 2001;21:1831.
- [74] Tsipis EV, Patrakeeve M. V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Mather G.C., Shaula A.L., Leonidov I.A. , Kozhevnikov V.L. & Frade J.R. Transport properties and thermal expansion of Ti-substituted La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>-[delta] (x=0.5-0.7). *Solid State Sci.* 2005;7:355.



# CURRICULUM VITAE

Eva Bartoníčková  
Podpěrova 1, 621 00 Brno  
tel.: +420 541 143 340  
Fax: +420 541 143 202  
e-mail: [eva.bartonickova@fme.vutbr.cz](mailto:eva.bartonickova@fme.vutbr.cz)  
Datum narození: 5.7.1982

## Vzdělání:

*Vysoké Učení Technické – Fakulta Chemická, Obor chemie materiálů – silikátová chemie*

titul: Ing

*Vysoké Učení Technické – Fakulta Chemická, Obor spotřební chemie – doktorské studium*

titul: aktivní, předpokládané ukončení v roce 2010

## Pracovní zkušenosti:

*Odbor Keramiky a Polymerů, ÚMVI FSI VUT v Brně*

Technický pracovník 9/2005 – dosud

- návrh a příprava keramických materiálů v energetických polích (mikrovlnné pole, ultrazvukové pole)
- rozklady anorganických materiálů a jejich následná chemická analýza – AAS (Thermo)
- aktivní obsluha výše zmíněných přístrojů
- konzultace bakalářských a diplomových prací na téma syntézy keramických materiálů

*Ústav Materiálů, Fakulta Chemická, VUT v Brně*

Pomocná vědecká síla, 9/2003 – 4/2005

- příprava vysokopevnostních betonových kompozitů v rámci řešení projektů a diplomové práce na téma „Vliv druhu a množství mikromletých příměsí na fyzikálně-mechanické vlastnosti vysokopevnostních betonů na bázi portlandského cementu“

## Zahraniční stáže:

9/2005 – 2/2006: Università di Federico II di Napoli, Facoltà di Science – Dipartimento di chimica industriale (studijní stáž v rámci magisterského studijního programu)

- 11/2006 – 12/2006: pracovní stáž (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie), projekt na téma „Ultrasonic and microwave assisted synthesis of nanometric particles“ pod záštitou akce COST D32
- 2/2007 – 8/2007 a 06/2008: Norges Teknisk-naturvitenskapelige, Fakultet for naturvitenskap og teknologi, Institutt for materialteknologi, řešení projektu „Development and properties of perovskites intended for syn-gas production and anode applications in SOFCs“ (pracovní stáž v rámci navázání užší spolupráce pod záštitou akce Evropské unie COST 539 - Elena)

### **Pedagogická praxe:**

Výuka předmětu Praktikum z anorganické chemie I

Výuka předmětu Syntézy nekovových materiálů

Konzultace bakalářských a diplomových prací na téma syntézy keramických materiálů.

### **Spoluřešené projekty**

MŠMT:

- výzkumný záměr MSM0021630508, Anorganické nanomateriály a nanostruktury: vytváření, analýza, vlastnosti (2005-2012)
- projekt akce COST D32 –Ultrazvukové sonochemické sol-gel syntézy nanometrických oxidových částic a solů (2003-2008)
- projekt akce COST 539 – Příprava elektrokeramiky z nanoprášků (2006-2009)
- projekt akce COST 540 - Fotokatalytické keramické nanomateriály a vrstvy pro fotochemický rozklad vody a polárních látek (2006-2009)
- projekt akce COST D41 - Heterogenní katalyzátory pro oxidaci organických látek založené na kompozitních perovskitových oxidech (2007-2010)

FSI VUT v Brně:

- grantový projekt Fondu VAV FS Studium přípravy a vlastností perovskitových keramických materiálů, 2008
- grantový projekt Fondu VAV FSI: Mikrovlnná syntéza keramických materiálů pro katalytické aplikace, 2009

EU:

- RP-DEMATEN Reinforcement of research potential of the department of materials engineering in the field of processing and characterization of nanostructured materials (2008-2011)

## Seznam publikací

BARTONÍČKOVÁ, E.; ČÁSTKOVÁ, K.; CIHLÁŘ, J. Synthesis of nanocrystalline bismuth oxide in microwave field. In Abstract Booklet of the International Conference Nano '07. 2007. Brno, Vutium Brno. 2007. p. 80 - 80. ISBN 978-80-214-3460-8.

DOLEŽAL, P.; BARTONÍČKOVÁ, E.; DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H.; CIHLÁŘOVÁ, P. Determination of chemical composition of Ni-SiO<sub>2</sub> nanocomposites. Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika. 2007. 2007(321). p. 21 - 24. ISSN 1429-6065.

BARTONÍČKOVÁ, E.; ČÁSTKOVÁ, K.; CIHLÁŘ, J. Synthesis of nanocrystalline bismuth oxide. Acta Metallurgica Slovaca. 2007. 13(6). p. 252 - 255. ISSN 1335-1532.

BARTONÍČKOVÁ, E.; CIHLÁŘ, J. ČÁSTKOVÁ, K. Microwave synthesis of bismuth oxide. Processing and Application of Ceramics. 2007. 1 (1-2). p. 29-33. ISSN 820-6131

BARTONÍČKOVÁ, E.; CIHLÁŘ, J. Chemical analysis of advanced materials. Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika. 2007. 2007(321). p. 15 - 19. ISSN 1429-6065.

BARTONÍČKOVÁ, E.; CIHLÁŘ, J. Synthesis of doped lanthanum ferrite perovskites. Chemické listy. 2008. 102(15). p. 867 - 868. ISSN 1213-7103.

BARTONÍČKOVÁ, E.; WIİK, K.; MACA, K.; LEIN, H.; RUDBERG, E. Synthesis and oxygen transport properties of La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.2, 0.4) intended for syn-gas production. Journal of the European Ceramic Society. 2009. 30(2). p. 605 - 611. ISSN 0955-2219.

POSPÍŠILOVÁ, S.; JANOVÁ, D.; BARTONÍČKOVÁ, E.; ROUPCOVÁ, P.; STRÁNSKÝ, K. Metody ke stanovení stopového množství prvků s vyšším atomovým číslem v horninách a struskách. Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika. 2009. z.95(332). p. 183 - 192. ISSN 1429-6055.

BARTONÍČKOVÁ, E. Synthesis and characterization of multicomponent perovskites based on La-Sr-Fe-Ti-O system. FSI Junior konference 2008. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Technická 2, 616 69 Brno, Vysoké učení technické v Brně. 2009. p. 64 - 69. ISBN 978-80-214-3834-7.

BARTONÍČKOVÁ, E.; CIHLÁŘ, J. Synthesis and processing of InVO<sub>4</sub> ceramics. INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B. 2010. 24(6-7). p. 770 - 779. ISSN 0217-9792.

## ABSTRAKT

Práce se zabývá syntézou a analýzou složených oxidových materiálů, zejména keramik s perovskitovou a perovskitovou-defektní strukturou. Syntézy uvedených keramických materiálů byly prováděny za nekonvenčních podmínek s využitím vysokoenergetických polí (MW pole za hydrotermálních podmínek, mechanochemickou cestou ve vysokoteplotním poli) a polykondenzačními technikami. Ke komplexnímu popisu struktury syntetizovaných produktů byly využity tyto metody - rentgenová difrakce (XRD), Rietveld analýza, mikroanalýza pomocí EDS-SEM, rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), BET metoda pro stanovení specifického měrného povrchu, laserová difrakce pro určení velikosti částic (LD), infračervená spektroskopie (IR), termická analýza (TG). U vybraných struktur (perovskity typu La-Sr-Fe-Ti-O) byly prostudovány i elektrochemické vlastnosti. Část práce je věnována studiu chemické analýzy syntetizovaných kompozitních oxidových materiálů. Pozornost byla věnována využití nekonvenčních polí při rozpuštění těžko rozložitelných produktů.

## ABSTRACT

Syntheses and bulk analyses of composite ceramic oxide materials and materials with perovskite-defect structure is presented in this work. Syntheses of these advanced ceramic materials were carried out by using of nonconventional techniques (microwave-assisted hydrothermal synthesis, polycondensation techniques) and by conventional mechanochemical activation followed by high temperature solid state reaction. X-Ray diffraction (XRD), Rietveld analysis, scanning electron microscopy (SEM), microanalysis (EDS-SEM), thermal analysis (TG), infrared spectroscopy (IR), particles size and specific surface area determination (BET, LD) were used for description of synthesized products. In case of perovskite system based on La-Sr-Fe-Ti-O electrochemical and catalytic properties were studied. Part of work was focused on chemical analysis of synthesized composite oxide materials and decomposition hard structured products by using of nonconventional fields.